

**Accession Nbr :**

2005-172775 [18]

**Sec. Acc. CPI :**

C2005-055482

**Title :**

Production of ethylene amine compounds used e.g. as intermediates for pharmaceuticals comprises continuous reaction of ethylenediamine in presence of heterogeneous catalyst in reaction column

**Derwent Classes :**

A60 B05 C03 D25 E16 M14

**Patent Assignee :**

(BADI ) BASF AG

**Inventor(s) :**

EVERS H; FRAUENKRON M; GERLACH T; KRUG T; MELDER J; NOUWEN J; ROETTGER R; SIEGERT M; DAHLHOFF E; MILLER C

**Nbr of Patents :**

2

**Nbr of Countries :**

108


**Patent Number :**

 WO200512223 A1 20050210 DW2005-18 C07C-209/64 Ger 23p \*

AP: 2004WO-EP07861 20040715

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NA NI NO NZ OM PG PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW

DSRW: AT BE BG BW CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NA NL OA PL PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

 DE10336003 A1 20050224 DW2005-18 C07C-211/14

AP: 2003DE-1036003 20030801

**Priority Details :**

2004DE-10030645 20040624; 2003DE-1036003 20030801

**IPC s :**

C07C-209/64 C07C-211/14 C07C-209/16

**Abstract :**

WO200512223 A

NOVELTY - Production of ethylene amine compounds (I) comprises continuous reaction of ethylene diamine in the presence of a heterogeneous catalyst in a reaction column.

USE - Used for producing (I), especially diethylenetriamine, piperazine and/or triethylenetetramine, useful as solvents, stabilizers and intermediates for chelating agents, synthetic resins, pharmaceuticals, inhibitors and surfactants.

ADVANTAGE - Diethylenetriamine can be produced with a selectivity above 20% at ethylenediamine conversions above 30%. (Dwg.0/2)

**Manual Codes :**

CPI: A01-E05 B05-A03B B07-D11 B10-B01B B11-C01 B11-C01C C05-A03B C07-D11 C10-B01B C11-C01C D11-D01 E07-D11 E10-B01E E11-H M14-F01

**Update Basic :**

2005-18

**Update Basic (Monthly) :**

2005-03

17

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Februar 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/012223 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 209/64,  
211/14

a, 67117 Limburgerhof (DE). MILLER, Christian  
[DE/DE]; Franz-Fluch-Str. 3, 67152 Ruppertsberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007861

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Juli 2004 (15.07.2004)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 36 003.4 1. August 2003 (01.08.2003) DE  
10 2004 030 645.1 24. Juni 2004 (24.06.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRAUENKRON,  
Matthias [DE/DE]; Dr.-Kausch-Strasse 3, 67251 Frein-  
sheim (DE). KRÜG, Thomas [DE/DE]; Am Krischberg  
5, 67550 Worms (DE). EVERS, Holger [DE/DE]; J6  
Nr.6, 68159 Mannheim (DE). MELDER, Johann-Pe-  
ter [DE/DE]; Fichtenstrasse 2, 67459 Böhl-Iggelheim  
(DE). RÖTTGER, Roderich [DE/DE]; Sophienstr. 16,  
68165 Mannheim (DE). SIEGERT, Markus [DE/DE];  
Brechtelstr. 14, 69126 Heidelberg (DE). GERLACH,  
Till [DE/DE]; Am Weidenschlag 18, 67071 Ludwigshafen  
(DE). NOUWEN, Jan [BE/BE]; Fazantenlaan 5, 2960  
Brecht (BE). DAHLHOFF, Ellen [DE/DE]; Austr. 24

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-AMINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLENAMINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing ethylene-amines, in particular, diethylenetriamine (DETA), by continuous reaction of ethylenediamine (EDA) in the presence of a heterogeneous catalyst, wherein said reaction is carried out in a reaction column.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen, insbesondere Diethylenetriamin (DETA), durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylen-diamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei man die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchführt.

WO 2005/012223 A1

## Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen, insbesondere Diethylentriamin (DETA), Piperazin (PIP) und/oder Triethylentetramin (TETA), durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators.
- 10 Ethylenamine finden Verwendung als Lösungsmittel, Stabilisatoren, zur Synthese von Chelat-Bildnern, Kunstharzen, Arzneimitteln, Inhibitoren und grenzflächenaktiven Substanzen.
- 15 Insbesondere Diethylentriamin (Bis(2-aminoethyl)amin; DETA) findet Verwendung als Lösungsmittel für Farbstoffe und ist Ausgangsmaterial zur Herstellung von Ionenaustauschern, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Antioxidantien, Korrosionsschutzmitteln, Komplexbildnern, Textilhilfsmitteln und Absorptionsmitteln für (saure) Gase.
- 20 Das als Edukt benötigte Ethylendiamin ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ; EDA) kann nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Umsetzung von Monoethanolamin (MEOA) mit Ammoniak hergestellt werden.
- 25 Zur Herstellung von Ethylenaminen wie DETA sind in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben.
- 30 Nach dem Stand der Technik werden Ethylenamine wie DETA aus Monoethanolamin (MEOA) und Ammoniak meist in Festbettreaktoren hergestellt, wobei die Katalysatoren als Aktivkomponente z.B. Nickel, Kobalt, Kupfer, Edelmetalle wie Re, Ru, Rh, Pt, Pd, oder Kombinationen davon enthalten. Trägermaterial kann beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$  sein oder Kombinationen aus diesen und anderen Oxiden. Zur Aufrechterhaltung der Katalysatoraktivität ist es meist notwendig, geringe Mengen Wasserstoff (z.B. ca. 0,001 Gew.-% bezogen auf die Feedmenge) zuzuführen.
- 35 Als Hauptprodukt entsteht dabei EDA, als Nebenprodukte entstehen DETA, Piperazin (PIP) sowie höhere Ethylenamine, d.h. Ethylenamine mit einem Siedepunkt höher als DETA (bei gleichem Druck), und andere Verbindungen wie z.B. Aminoethylethanolamin (AEEA).
- 40 Da insbesondere DETA neben dem Hauptprodukt EDA in größeren Mengen am Markt nachgefragt wird, ist es wünschenswert, die Selektivität von DETA im Vergleich zu der in einfachem Durchgang im Festbettreaktor erhaltenen Selektivität zu erhöhen. Die Selektivität von EDA und DETA kann in gewissen Grenzen durch das molare Verhält-

nis von Ammoniak zu MEOA gesteuert werden. Ein hoher Ammoniak-Überschuss begünstigt, insbesondere bei geringem MEOA-Umsatz, die Bildung von EDA. Bei geringerem Ammoniak-Überschuss und größerem MEOA-Umsatz wird die Selektivität von DETA, aber auch der übrigen Nebenprodukte erhöht.

5

Es ist auch möglich EDA nach Aufkonzentrierung des Reaktionsaustrags teilweise in den Reaktor zurückzufahren, um die DETA-Selektivität zu erhöhen. Die Bildung der übrigen Nebenprodukte, insbesondere AEEA, kann jedoch dadurch nicht vermieden werden.

10

In der EP-A2-197 611 (Union Carbide Corp.) wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenpolyaminen durch Einsatz von zwei hintereinander geschalteten Reaktoren beschrieben.

15

Im ersten Reaktor erfolgt die Aminierung von MEOA mit Ammoniak an Übergangsmetallkatalysatoren (Ni, Re, Träger).

20

Der Reaktorausstrag wird über einen zweiten Reaktor, der ebenfalls mit einem Übergangsmetallkatalysator oder mit einem Phosphatkatalysator beladen ist, geschickt. Zur Steuerung der Produktverteilung und Erhöhung der Selektivität bezüglich der linearen Ethylenamine wird vor dem zweiten Reaktor Ethylendiamin, das aus der Aufarbeitung des Reaktionsaustrags des zweiten Reaktors stammt und auch MEOA und H<sub>2</sub>O enthält, zugefahren.

25

Nachteil dieses Verfahrens ist, dass AEEA bevorzugt zu Piperazin und nicht zu DETA weiterreagiert und durch Umsetzung von EDA mit MEOA zusätzliche Mengen an AEEA gebildet werden.

30

Die Synthese von DETA kann nach bekannten Verfahren auch durch Umsetzung von EDA in einem Festbettreaktor erfolgen, wobei als Nebenprodukt hauptsächlich PIP entsteht (vgl. z.B. US 5,410,086 (Burgess), GB-A-1,508,460 (BASF AG) und WO-A1-03/010125 (Akzo Nobel)).

35

Bei einem Umsatz von z.B. etwa 30 % kann eine DETA-Selektivität von ca. 70 % erreicht werden. Bei Verwendung von reinem EDA als Edukt entsteht kein AEEA als Nebenprodukt. Die Bildung höherer Ethylenamine wird durch die Teilumsatz-Fahrweise weitgehend vermieden.

40

Wegen der ungünstigen Lage der chemischen Gleichgewichte würde bei höherem Umsatz jedoch vermehrt PIP gebildet werden. Wegen der Bildung von Ammoniak bei der Konvertierung von EDA zu DETA ( $2 \text{ EDA} \rightarrow \text{DETA} + \text{NH}_3$ ) gewinnt bei höherem Umsatz außerdem zunehmend auch die Rückreaktion von DETA mit Ammoniak zu EDA an Bedeutung.

Die Teilumsatz-Fahrweise führt zu hohen Kreislaufströmen an EDA (Rückführung) und damit zu einem erhöhten Energieverbrauch insbesondere in der EDA-Reinigungskolonne.

- 5 Die deutsche BASF-Patentanmeldung Nr. 10335991.5 vom 01.08.03 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen durch Umsetzung von Monoethanolamin (MEA) mit Ammoniak in Gegenwart eines Katalysators in einem Reaktor (1) und Auftrennung des resultierenden Reaktionsaustrags, wobei bei der Auftrennung erhaltenes Ethylendiamin (EDA) in einem separaten Reaktor (2) in Gegenwart eines Katalysators zu Diethylentriamin (DETA) umgesetzt und der resultierende Reaktionsaustrag der Auftrennung des aus Reaktor 1 resultierenden Reaktionsaustrags zugeführt wird.

- 15 Zur Addition von Alkoholen an Olefine zu entsprechenden Ethern [z.B. MTBE (Methyl-tertiärbutylether) und TAME (Tertiäramylmethylether)] sind in der Literatur Verfahren bekannt, die in einer Reaktionskolonne durchgeführt werden. Die auch als Reaktivdestillation bezeichneten Verfahren sind z.B. in dem Lehrbuch 'Reactive Distillation', edited by K. Sundmacher und A. Kienle, Verlag Wiley-VCH (2003), ausführlich beschrieben.

- 20 Anwendungen der Reaktivdestillation liegen auch auf den Gebieten Veresterungen, Verseifungen und Umesterungen, Herstellung und Verseifung von Acetalen, Herstellung von Alkoholaten, Aldolkondensationen, Alkylierungen, Hydrolyse von Epoxiden, Hydratisierung von Olefinen, Isomerisierungen und Hydrierungen.

- 25 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur selektiven Herstellung von Ethylenaminen, darunter insbesondere Diethylentriamin (DETA), in hoher Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) aufzufinden.

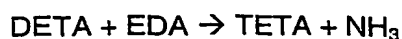
- 30 [Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in 'Produktmenge / (Katalysatorvolumen • Zeit)' (kg/(l<sub>Kat</sub> • h)) und/oder 'Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)' (kg/(l<sub>Reaktor</sub> • h))].

- 35 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchführt.

Bei den Ethylenaminen handelt es sich insbesondere um Diethylentriamin (DETA), Piperazin (PIP) und/oder Triethylentetramin (TETA).

Die Umsetzung verläuft dann z.B. nach den folgenden Gleichungen:

- 40  $2 \text{ EDA} \rightarrow \text{DETA} + \text{NH}_3$   
 $2 \text{ EDA} \rightarrow \text{PIP} + 2 \text{ NH}_3$



5 Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass die Nachteile der Verfahren des Stands der Technik vermieden werden, wenn man die Synthese von Ethylenaminen, insbesondere DETA, durch kontinuierliche Umsetzung von EDA in einer Reaktionskolonne durchführt (Reaktivdestillation). Durch das kontinuierliche Abziehen von DETA und/oder TETA aus der Kolonne unterhalb der Reaktionszone (über Sumpf und/oder über einen Seitenabzug) können Folgereaktionen weitgehend unterdrückt werden und dadurch wird 10 eine Fahrweise bei hohem Umsatz und sogar Vollumsatz von EDA ermöglicht.

Durch das kontinuierliche Entfernen von Ammoniak aus der Kolonne (bevorzugt am Kolonnenkopf, auch als Gemisch mit leichter als DETA siedenden Komponenten) wird die Rückreaktion von DETA zu EDA weitgehend unterbunden und so die Bildung von 15 DETA beschleunigt. Die Reaktion kann daher bei anderen Drücken, vorteilhafterweise niedrigeren Drücken, durchgeführt werden, als in dem bei Verwendung eines gewöhnlichen Festbettreaktors (Rohrreaktor mit Katalysatorfestbett) optimalen Druckbereich.

Der Absolutdruck in der Kolonne liegt bevorzugt im Bereich von > 0 bis 20 bar, z.B. im 20 Bereich von 1 bis 20 bar, insbesondere 5 bis 10 bar.

Die Temperatur in dem Bereich der Kolonne, in dem die Umsetzung von EDA zu Ethylenaminen stattfindet (Reaktionszone), liegt bevorzugt im Bereich von 100 bis 200 °C, insbesondere 140 bis 160 °C. 25

Die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Kolonne insgesamt liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 20.

Die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Reaktionszone liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 30, insbesondere 1 bis 20, besonders 1 bis 10, z.B. 5 bis 10. 30

Die Zahl der theoretischen Trennstufen im Verstärkungsteil oberhalb der Reaktionszone liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 30, besonders 1 bis 30, weiter besonders 1 bis 15, insbesondere 1 bis 5. 35

Die Zahl der theoretischen Trennstufen im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 40, besonders 5 bis 30, insbesondere 10 bis 20.

Die Zugabe von EDA in die Kolonne kann unterhalb der Reaktionszone in flüssiger Form oder gasförmig erfolgen. 40

Die Zugabe von EDA in die Kolonne kann auch in flüssiger Form oberhalb der Reaktionszone erfolgen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl reines EDA, z.B. in einer Reinheit > 98 Gew.-%, insbesondere > 99 Gew.-%, als auch EDA, welches Piperazin (PIP), z.B. > 0 bis 25 Gew.-% PIP, und/oder andere Ethylenamine enthält, der Kolonne zugeführt werden.

Es kann auch das nach teilweiser oder vollständiger Abtrennung von Ammoniak und Wasser erhaltene EDA-Rohprodukt aus einer Umsetzung von MEOA mit Ammoniak eingesetzt werden.

Die Umsetzung wird besonders bevorzugt in Gegenwart von Wasserstoff, insbesondere in Gegenwart von 0,0001 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,01 Gew.-%, Wasserstoff bezogen auf die Feedmenge an EDA, durchgeführt.

Die Zugabe von Wasserstoff in die Kolonne erfolgt bevorzugt unterhalb der Reaktionszone.

Ein Gemisch aus Ammoniak, anderen Komponenten mit einem Siedepunkt tiefer als DETA (bei gleichen Druck) (Leichtsiedern) und gegebenenfalls Wasserstoff wird bevorzugt über Kopf der Kolonne entnommen.

Das über Kopf der Kolonne entnommene Gemisch kann auch Teilmengen von unumgesetztem EDA enthalten.

Das über Kopf entnommene Gemisch kann auch teilweise kondensiert und dabei Ammoniak und gegebenenfalls Wasserstoff überwiegend gasförmig entnommen (abgetrennt) und der verflüssigte Anteil kann als Rücklauf auf die Kolonne gegeben werden.

Das Gewichtsverhältnis der Rücklaufmenge der Kolonne (Kolonnenrücklaufmenge) zur Menge des Zulaufs zur Kolonne liegt dabei bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 30, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 2.

Ein Gemisch aus DETA, Piperazin (PIP), TETA und anderen Komponenten mit einem Siedepunkt höher als DETA (bei gleichem Druck) (Schwersiedern) wird bevorzugt über Sumpf der Kolonne entnommen.

Das über Sumpf der Kolonne entnommene Gemisch kann auch Teilmengen von unumgesetztem EDA oder die Gesamtmenge an unumgesetzten EDA enthalten.

In einer besonderen Verfahrensausgestaltung ist die Kolonne unterhalb der Reaktionszone durch einen Seitenabzug unterteilt.

Über den Seitenabzug werden bevorzugt unumgesetztes EDA, PIP oder Mischungen davon entnommen.

Das über den Seitenabzug entnommene Produkt kann auch DETA enthalten.

5 Das über den Seitenabzug anfallende Produkt wird in flüssiger Form oder gasförmig entnommen.

10 In der Reaktionszone wird als Katalysator bevorzugt ein Katalysator enthaltend Ni, Co, Cu, Ru, Re, Rh, Pd und/oder Pt oder ein formselektiver Zeolithkatalystor oder ein Phosphatkatalysator eingesetzt.

Das oder die Metalle des Übergangsmetallkatalysators, darunter bevorzugt Ru, Re, Rh, Pd und/oder Pt, sind bevorzugt auf einem oxidischen Trägermaterial (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) oder auf einem Zeolith oder Aktivkohle als Trägermaterial aufgebracht.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird in der Reaktionszone als Katalysator ein Katalysator enthaltend Pd und Zirkoniumdioxid als Trägermaterial eingesetzt.

20 Der Gesamt-Metallgehalt der Übergangsmetall-Trägerkatalysatoren liegt bevorzugt im Bereich von > 0 bis 80 Gew.-%, besonders 0,1 bis 70 Gew.-%, weiter besonders 5 bis 60 Gew.-%, weiter besonders 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials.

25 Im Falle der bevorzugten Edelmetall-Trägerkatalysatoren liegt der Gesamt-Edelmetallgehalt insbesondere im Bereich von > 0 bis 20 Gew.-%, besonders 0,1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders 0,2 bis 5 Gew.-%, weiter besonders 0,3 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials.

30 Die Heterogenkatalysatoren können in Form von festen Katalysatorbetten innerhalb der Kolonne oder in separaten Behältern außerhalb der Kolonne untergebracht werden. Sie können auch als Schüttungen, z.B. als Schüttung in eine Destillationspackung, zum Einsatz kommen, zu Füllkörpern oder Formkörpern geformt werden, beispielsweise zu Raschigringen gepresst, in Filtergewebe eingebracht und zu Rollen (sog. Bales) oder Kolonnenpackungen geformt werden, auf Destillationspackungen  
35 aufgebracht werden (Beschichtung) oder als Suspension in der Kolonne, hierbei bevorzugt als Suspension auf Kolonnenböden, eingesetzt werden.

40 In Verfahren mit heterogen katalysierten Reaktivdestillationen kann vorteilhaft die von der Fa. CDTech entwickelte "bales"-Technologie angewendet werden.



Weitere Technologien sind spezielle Bodenkonstruktionen mit gepackten oder suspendierten Katalysatoren.

- 5 Mehrkanalpackungen oder Kreuzkanalpackungen (siehe z.B. WO-A-03/047747) ermöglichen ein einfaches Einfüllen und Austragen von Katalysatoren, die in Teilchenform vorliegen (z.B. Kugeln, Stränglinge, Tabletten), bei geringer mechanischer Belastung des Katalysators.

- 10 Ein wichtiger Punkt bei der Reaktivdestillation ist die Bereitstellung der für den Reaktionsablauf benötigten Verweilzeit. Es ist erforderlich, die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Kolonne im Vergleich zu einer nichtreaktiven Destillation gezielt zu erhöhen. Man nutzt Sonderkonstruktionen von Kolonneneinbauten, beispielsweise Bodenkolonnen mit Glockenböden mit stark erhöhtem Füllstand, hohe Verweilzeiten in den Ablaufschächten von Bodenkolonnen und/oder auch separat angeordnete außenliegende
- 15 Verweilzeitbehälter. Anstaupackungen bieten die Möglichkeit, die Verweilzeit der Flüssigkeit um etwa den Faktor 3 gegenüber Füllkörper- und Packungskolonnen zu erhöhen.

- 20 Die Auslegung der Reaktionskolonne (z.B. Zahl der Trennstufen in den Kolonnenabschnitten Verstärkungsteil, Abtriebsteil und Reaktionszone, Rücklaufverhältnis, etc.) kann durch den Fachmann nach ihm geläufigen Methoden vorgenommen werden.

Reaktionskolonnen sind in der Literatur z.B. beschrieben in:

- 25 'Reactive distillation of nonideal multicomponent mixtures', U. Hoffmann, K. Sundmacher, March 1994, Trondheim/Norway,  
'Prozesse der Reaktivdestillation', J. Stichlmair, T. Frey, Chem. Ing. Tech. 70 (1998) 12, Seiten 1507-1516,  
,Thermodynamische Grundlagen der Reaktivdestillation', T. Frey, J. Stichlmair, Chem.
- 30 Ing. Tech. 70 (1998) 11, Seiten 1373-1381,  
WO-A-97/16243 vom 09.05.97,  
DD-Patent 100701 vom 05.10.73,  
US 4,267,396 vom 12.05.81,  
,Reaktionen in Destillationskolonnen', G. Kaibel, H.-H. Mayer, B. Seid, Chem. Ing.
- 35 Tech. 50 (1978) 8, Seiten 586-592, und dort zitierte Literatur,  
DE-C2-27 14 590 vom 16.08.84,  
EP-B-40724 vom 25.05.83,  
EP-B-40723 vom 06.07.83,  
DE-C1-37 01 268 vom 14.04.88,
- 40 DE-C1-34 13 212 vom 12.09.85,

- ,Production of potassium tert-butoxide by azeotropic reaction distillation', Wang Huachun, Petrochem. Eng. 26 (1997) 11,  
'Design aspects for reactive distillation', J. Fair, Chem. Eng. 10 (1998), Seiten 158-162, EP-B1-461 855 vom 09.08.95,  
5 ,Consider reactive distillation', J. DeGarmo, V. Parulekar, V. Pinjala, Chem. Eng. Prog. 3 (1992), EP-B1-402 019 vom 28.06.95,  
'La distillation réactive', P. Mikitenko, Pétrole et Techniques 329 (1986), Seiten 34-38,  
'Geometry and efficiency of reactive distillation bale packing', H. Subawalla, J. González, A. Seibert, J. Fair, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997), Seiten 3821-3832,  
10 ,La distillation réactive', D. Cieutat, Pétrole et Techniques 350 (1989),  
'Preparation of tert-amyl alcohol in a reactive distillation column', J. González, H. Subawalla, J. Fair, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997), Seiten 3845-3853,  
'More uses for catalytic distillation', G. Podrebarac, G. Rempel, Chem. Tech. 5 (1997),  
15 Seiten 37-45,  
'Advances in process technology through catalytic distillation', G. Gildert, K. Rock, T. McGuirk, CDTech, Seiten 103-113,  
WO-A1-03/047747 vom 12.06.03 (BASF AG) und  
WO-A1-97/35834.

20

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt gemäß WO-A1-03/047747 in einer Kolonne zur Durchführung von Reaktivdestillationen in Gegenwart eines heterogenen teilchenförmigen Katalysators, mit einer Packung oder Füllkörpern, die im Kolonneninnenraum Zwischenräume ausbilden, wobei  
25 die Kolonne erste und zweite Teilbereiche aufweist, die alternierend angeordnet sind und sich durch die spezifische Oberfläche der Packung oder Füllkörper unterscheiden, dergestalt, dass in den ersten Teilbereichen der Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser für den Gasstrom durch die Packung oder Füllkörper und dem äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt im Bereich von 5 bis 10 liegt, wobei die Katalysatorteilchen lose unter Einwirkung der  
30 Schwerkraft in die Zwischenräume eingebracht, verteilt und ausgetragen werden und dass in den zweiten Teilbereichen der Quotient aus dem hydraulischen Durchmesser für den Gasstrom durch die Packung oder die Füllkörper und dem äquivalenten Durchmesser der Katalysatorteilchen kleiner als 1 ist und dass in die zweiten Teilbereiche keine Katalysatorteilchen eingebracht werden. Bevorzugt wird die Kolonne hinsichtlich ihrer Gas- und/oder Flüssigkeitsbelastung so betrieben, dass maximal 50 bis 95 %, bevorzugt 70 bis 80 %, der Flutbelastung erreicht wird. Vergl. loc. cit., Ansprüche 9 und 10.

40

- Die Aufarbeitung der im erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden Produktströme, die vor allem das besonders gewünschte DETA, aber auch Triethylentriamin (TETA), PIP und unumgesetztes EDA enthalten, kann nach dem Fachmann bekannten Destillati-

onsverfahren erfolgen. (Vergl. z.B. PEP Report No. 138, „Alkyl Amines“, SRI International, 03/1981, Seiten 81-99, 117).

5 Die zur destillativen Reingewinnung der einzelnen Produkte, vor allem des besonders gewünschten DETAs, benötigten Destillationskolonnen können durch den Fachmann mit ihm geläufigen Methoden ausgelegt werden (z.B. Zahl der Trennstufen, Rücklaufverhältnis, etc.).

10 Die Fahrweise mit einem Seitenabzug im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone der Reaktionskolonne bietet besondere Vorteile bei der weiteren Aufarbeitung zur Reingewinnung der einzelnen Produkte.

15 Der Seitenabzugsstrom, bestehend überwiegend aus PIP, unumgesetztem EDA oder Mischungen davon, enthält nur kleine Mengen an DETA und Schwersiedern, insbesondere im Falle der gasförmigen Entnahme des Seitenabzugsstroms. Er kann daher im Aufarbeitungsteil, getrennt vom Sumpfabzugsstrom der Reaktionskolonne, direkt an der Stelle zugeführt werden, wo die Reinigung von EDA und PIP durchgeführt wird, anstatt erst die Abtrennung der leichtsiedenden Komponenten von DETA und Schwersiedern zu durchlaufen.

20 Teilmengen des Seitenstroms können auch in die Reaktionskolonne selbst zurückgeführt werden. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn der Seitenstrom vorwiegend EDA und wenig oder kein PIP enthält.

25 Der Sumpfabzugsstrom der Reaktionskolonne enthält bei dieser Fahrweise weniger Leichtsieder (EDA und PIP), so dass die Kolonne zur Abtrennung der leichtsiedenden Komponenten von DETA und Schwersiedern entlastet wird.

30 Wenn die Reaktivdestillation bei kleinen Drücken durchgeführt wird, beispielsweise 1 bis 3 bar, ist es auch möglich, den Sumpfabzugsstrom bei Sumpftemperaturen von etwa 200 bis 240 °C frei von EDA und PIP zu erhalten. Der Sumpfabzugsstrom kann dann optional im Aufarbeitungsteil an der Stelle zugeführt werden, wo die Reinigung von DETA durchgeführt wird, anstatt erst die Abtrennung der leichtsiedenden Komponenten von DETA und Schwersiedern zu durchlaufen.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von DETA mit einer Selektivität von > 18 %, insbesondere > 20 %, ganz besonders > 22 %, jeweils bezogen auf EDA, bei einem EDA-Umsatz von > 30 %, insbesondere > 40 %, ganz besonders > 50 %.

40

## Beispiele

## Beispiel A

- 5 Abbildung 1 in Anlage 1 zeigt eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei dem reines EDA oder ein EDA/PIP-Gemisch zusammen mit Wasserstoff der Reaktionskolonne kontinuierlich unterhalb der katalytischen Packung zugeführt wird und ein Gemisch enthaltend DETA, unumgesetztes EDA, PIP, TETA und Schwersieder (SS, d.h. Komponenten mit einem Siedepunkt höher als DETA) über Sumpf erhalten wird.
- 10 Ammoniak, Wasserstoff und Leichtsieder (LS, d.h. Komponenten mit einem Siedepunkt tiefer als DETA) werden über Kopf abgetrennt.

## Beispiel B

- 15 Abbildung 2 in Anlage 2 zeigt eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei dem reines EDA oder ein EDA/PIP-Gemisch zusammen mit Wasserstoff der Reaktionskolonne kontinuierlich unterhalb der katalytischen Packung zugeführt wird und ein Gemisch enthaltend DETA, TETA und Schwersieder (SS, d.h. Komponenten mit einem
- 20 Siedepunkt höher als DETA) über Sumpf erhalten wird. Ammoniak, Wasserstoff und Leichtsieder (LS, d.h. Komponenten mit einem Siedepunkt tiefer als DETA) werden über Kopf abgetrennt.
- In einem Seitenabzug im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone der Reaktionskolonne wird PIP, optional als Gemisch mit EDA, abgetrennt.

25

## Beispiele 1 bis 4

- 30 Für die Herstellung des Katalysators wurden Zirkoniumdioxid-Stränge mit einem Durchmesser von 3,2 mm und einer Länge von 1 – 2 cm verwendet. 2700 g des Trägers wurden getränkt mit 770,0 ml (= 92 % der H<sub>2</sub>O-Aufnahme) einer wässrigen Palladiumnitratlösung, so dass eine berechnete Palladium-Beladung von 0,9 Gew.-% Palladium resultierte. Die Tränkung wurde mehrfach durchgeführt. Danach wurde 6 h bei 120°C (aufgeheizt auf 120°C innerhalb 1 h) im Trockenschrank getrock-
- 35 net und 2 h bei 450°C (aufgeheizt auf 450°C innerhalb 2 h) im Muffelofen kalziniert.

Alle Umsetzungen der Beispiele 1 bis 4 wurden bei einem Absolutdruck von 5 bar durchgeführt. Es wurden 6 l/h Wasserstoff unterhalb der katalytischen Schicht in die Kolonne eingespeist.

40

Für die Beispiele 1 und 2 wurden von dem hergestellten Katalysator 755 g in eine Laborkolonie mit 55 mm Durchmesser und einer Packung, wie in der Patentanmeldung WO-A1-03//047747, Anspruch 9 und dort zugehöriger Beschreibung, ausgeführt, eingefüllt.

- 5 Die Zahl der theoretischen Stufen unterhalb der Katalysatorschüttung betrug 6. Die Katalysatorpackung hat eine theoretische Stufenzahl von 3,5. Oberhalb der Katalysatorschüttung betrug die Zahl der theoretischen Stufen 1.

#### Beispiel 1

- 10 Es wurden 400 g/h EDA flüssig bei Raumtemperatur oberhalb der katalytischen Schicht zugefahren. Der Rücklauf wurde auf 800 g/h eingestellt. Im stationären Zustand stellte sich eine Sumpftemperatur von 186 °C ein.

Der Sumpfaustrag der Kolonne wies eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von 65 %

- 15 EDA, 9,7 % DETA und 16 % Piperazin auf. Die übrigen Komponenten waren Hochsieder.

Damit erhielt man bei einem EDA-Umsatz von 41 % eine Selektivität für DETA von 25 %.

#### 20 Beispiel 2

Es wurden 400 g/h EDA flüssig bei Raumtemperatur unterhalb der katalytischen Schicht zugefahren. Der Rücklauf wurde auf 400 g/h eingestellt. Im stationären Zustand stellte sich eine Sumpftemperatur von 183 °C ein.

- 25 Der Sumpfaustrag der Kolonne wies eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von 74,6 % EDA, 6,1 % DETA und 13,2 % Piperazin auf. Die übrigen Komponenten waren Hochsieder.

Damit erhielt man bei einem EDA-Umsatz von 30,6% eine Selektivität für DETA von 21,7 %.

30

Für das Beispiel 3 wurden von dem hergestellten Katalysator 934 g in eine Laborkolonie mit 55 mm Durchmesser und einer Packung, wie in der Patentanmeldung WO-A1-03//047747, Anspruch 9 und dort zugehöriger Beschreibung, ausgeführt, eingefüllt.

35

Die Zahl der theoretischen Stufen unterhalb der Katalysatorschüttung betrug 15. Die Katalysatorpackung hat eine theoretische Stufenzahl von 10. Oberhalb der Katalysatorschüttung betrug die Zahl der theoretischen Stufen 10.

#### 40 Beispiel 3

Es wurden 100 g/h EDA flüssig bei Raumtemperatur oberhalb der katalytischen Schicht zugefahren. Der Rücklauf wurde auf 800 g/h eingestellt. Im stationären Zustand stellte sich eine Sumpftemperatur von 162 °C ein.

5

Der Sumpfaustrag der Kolonne wies eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von 55 % EDA, 12 % DETA und 21 % Piperazin auf. Die übrigen Komponenten waren Hochsieder.

10

Damit erhielt man bei einem EDA-Umsatz von 55 % eine Selektivität für DETA von 21 %.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchführt.  
5
2. Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen nach Anspruch 1, wobei es sich bei den Ethylenaminen um Diethylentriamin (DETA), Piperazin (PIP) und/oder Triethylentetramin (TETA) handelt.  
10
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Absolutdruck in der Kolonne im Bereich von > 0 bis 20 bar liegt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in dem Bereich der Kolonne, in dem die Umsetzung von EDA zu Ethylenaminen stattfindet (Reaktionszone), im Bereich von 100 bis 200 °C liegt.  
15
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Kolonne insgesamt im Bereich von 5 bis 100 liegt.  
20
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen in der Reaktionszone im Bereich von 1 bis 30 liegt.  
25
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen im Verstärkungsteil oberhalb der Reaktionszone im Bereich von 0 bis 30 liegt.  
30
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen im Abtriebsteil unterhalb der Reaktionszone im Bereich von 0 bis 40 liegt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionszone als Katalysator ein Katalysator enthaltend Ni, Co, Cu, Ru, Re, Rh, Pd und/oder Pt oder ein formselektiver Zeolithkatalystor oder ein Phosphatkatalysator eingesetzt wird.  
35
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionszone als Katalysator ein Katalysator enthaltend Pd und Zirkoniumdioxid als Trägermaterial eingesetzt wird.  
40

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Schüttung in die Reaktionskolonne eingebracht ist.
- 5 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Schüttung in eine Destillationspackung eingebracht ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Beschichtung auf einer Destillationspackung vorliegt.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einem außerhalb der Kolonne befindlichen Verweilzeitbehälter vorliegt.
- 15 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von EDA in die Kolonne in flüssiger Form unterhalb der Reaktionszone erfolgt.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von EDA in die Kolonne gasförmig unterhalb der Reaktionszone erfolgt.
- 25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von EDA in die Kolonne in flüssiger Form oberhalb der Reaktionszone erfolgt.
- 30 18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das EDA der Kolonne in einer Reinheit > 98 Gew.-% zugeführt wird.
- 35 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das der Kolonne zugeführte EDA Piperazin (PIP) und/oder andere Ethylamine enthält.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wird.
- 40 21. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von 0,0001 bis 1 Gew.-% Wasserstoff bezogen auf die Feedmenge an EDA durchgeführt wird.



22. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von Wasserstoff in die Kolonne unterhalb der Reaktionszone erfolgt.
- 5 23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über Kopf der Kolonne ein Gemisch aus Ammoniak, anderen Komponenten mit einem Siedepunkt tiefer als DETA (Leichtsiedern) und gegebenenfalls Wasserstoff entnommen wird.
- 10 24. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das über Kopf der Kolonne entnommene Gemisch auch Teilmengen von unumgesetztem EDA enthält.
- 15 25. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das über Kopf entnommene Gemisch teilweise kondensiert wird und dabei Ammoniak und gegebenenfalls Wasserstoff überwiegend gasförmig entnommen werden und der verflüssigte Anteil als Rücklauf auf die Kolonne gegeben wird.
- 20 26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Rücklaufmenge der Kolonne zur Menge des Zulaufs zur Kolonne im Bereich von 0,1 bis 30 liegt.
- 25 27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über Sumpf der Kolonne ein Gemisch aus DETA, Piperazin (PIP), TETA und anderen Komponenten mit einem Siedepunkt höher als DETA (Schwersiedern) entnommen wird.
- 30 28. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das über Sumpf der Kolonne entnommene Gemisch auch Teilmengen von unumgesetztem EDA oder die Gesamtmenge an unumgesetzten EDA enthält.
- 35 29. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolonne unterhalb der Reaktionszone durch einen Seitenabzug unterteilt ist.
- 40 30. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenabzug unumgesetztes EDA, PIP oder Mischungen davon entnommen werden.
31. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenabzug entnommenes Produkt DETA enthält.

32. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenabzug anfallendes Produkt in flüssiger Form entnommen wird.
- 5
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass über den Seitenabzug anfallendes Produkt gasförmig entnommen wird.
- 10
34. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von DETA mit einer Selektivität von  $> 20\%$ , bezogen auf EDA, bei einem EDA-Umsatz von  $> 30\%$ .

FIG.1

1/2

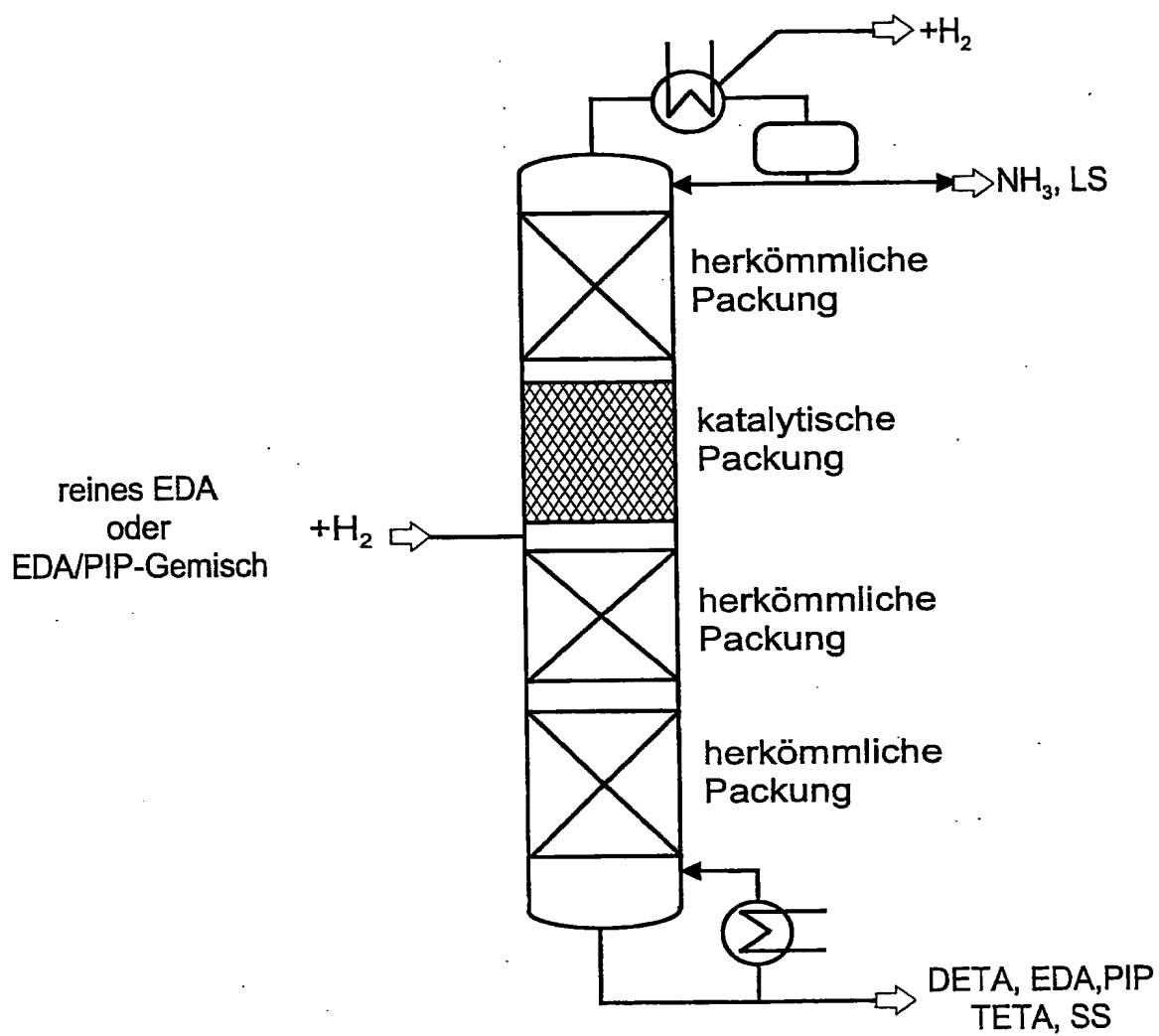
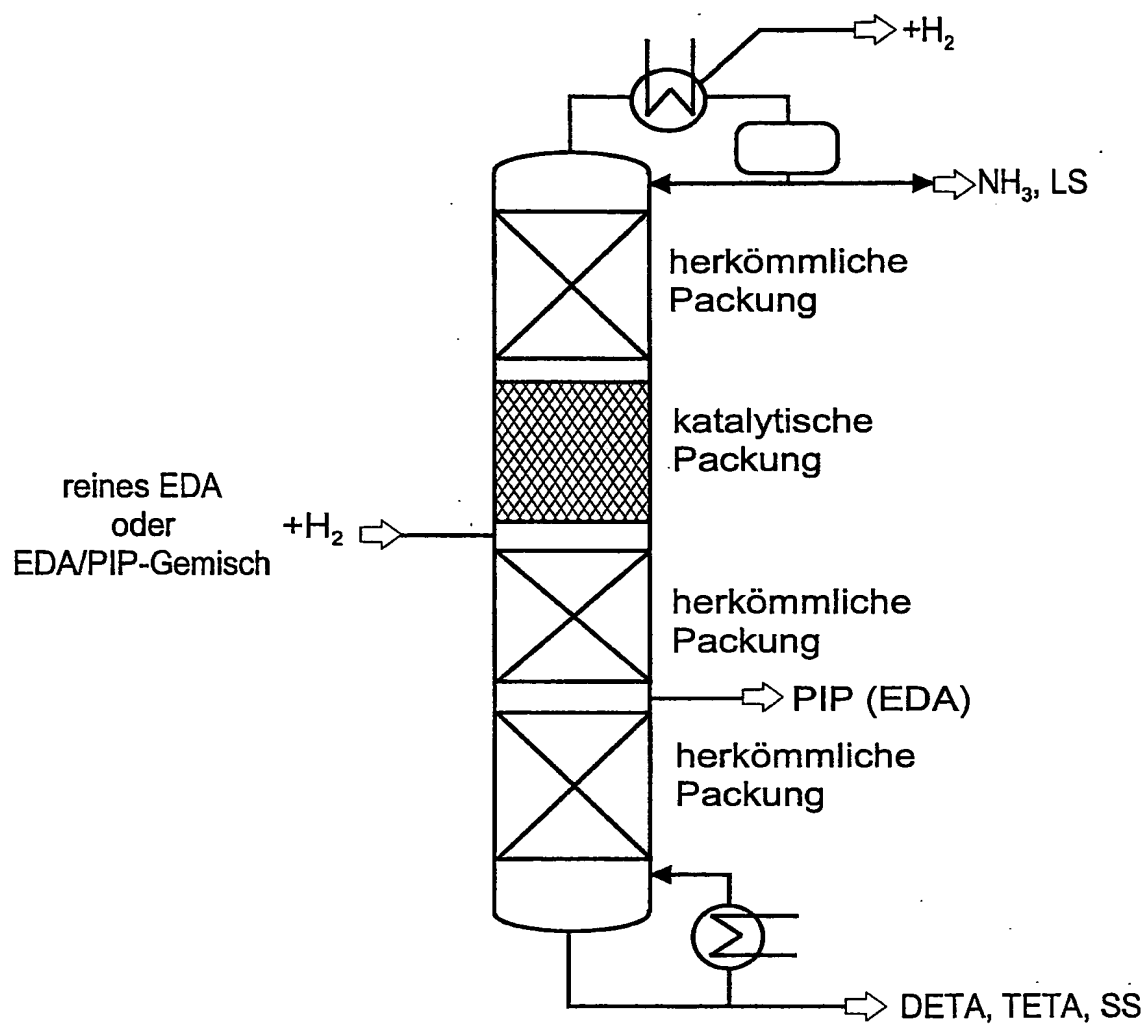


FIG.2

2/2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007861

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C209/64 C07C211/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 202 490 A (BURGESS LLOYD M ET AL) 13 April 1993 (1993-04-13)  Spalte 5, Zeile 61 - Spalte 6, Zeile 5; Spalte 6, Zeile 53 - Spalte 7, Zeile 3; Spalte 12, Zeilen 25-29; Beispiele 1-14; Ansprüche 1-4;	1, 2, 4, 7-9, 11, 19-21
A	EP 0 952 152 A (AIR PROD & CHEM) 27 October 1999 (1999-10-27) claims 1-18; examples 1, 2	1-34
P, A	EP 1 431 273 A (BASF AG) 23 June 2004 (2004-06-23) claims 1-15; example 2	1-34

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 2004

Date of mailing of the international search report

30/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007861

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5202490	A	13-04-1993	NONE	
EP 0952152	A	27-10-1999	US 6084096 A	04-07-2000
			CN 1234401 A , B	10-11-1999
			DE 69905962 D1	24-04-2003
			DE 69905962 T2	11-09-2003
			EP 0952152 A2	27-10-1999
			JP 11349578 A	21-12-1999
EP 1431273	A	23-06-2004	DE 10261195 A1	01-07-2004
			EP 1431273 A1	23-06-2004
			US 2004220428 A1	04-11-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/007861

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C209/64 C07C211/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 202 490 A (BURGESS LLOYD M ET AL) 13. April 1993 (1993-04-13)  Spalte 5, Zeile 61 - Spalte 6, Zeile 5; Spalte 6, Zeile 53 - Spalte 7, Zeile 3; Spalte 12, Zeilen 25-29; Beispiele 1-14; Ansprüche 1-4;	1,2,4, 7-9,11, 19-21
A	EP 0 952 152 A (AIR PROD & CHEM) 27. Oktober 1999 (1999-10-27) Ansprüche 1-18; Beispiele 1,2	1-34
P,A	EP 1 431 273 A (BASF AG) 23. Juni 2004 (2004-06-23) Ansprüche 1-15; Beispiel 2	1-34



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007861

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5202490	A	13-04-1993	KEINE		
EP 0952152	A	27-10-1999	US	6084096 A	04-07-2000
			CN	1234401 A , B	10-11-1999
			DE	69905962 D1	24-04-2003
			DE	69905962 T2	11-09-2003
			EP	0952152 A2	27-10-1999
			JP	11349578 A	21-12-1999
EP 1431273	A	23-06-2004	DE	10261195 A1	01-07-2004
			EP	1431273 A1	23-06-2004
			US	2004220428 A1	04-11-2004